

Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 특성

논문
9-2-4

Photoconductivity Spectra of Undoped and Co-doped Cd₄GeSe₆ Single Crystals

김 덕 태
(Duck-Tae, Kim)

Abstract

Optical absorption and photoconductivity spectra of undoped and Co-doped Cd₄GeSe₆ single crystals, grown by the chemical transport reaction using iodine as a transporting agent, were investigated. At 20K, the optical energy gaps of the single crystals are 1.934eV for Cd₄GeSe₆ and 1.815eV for Cd₄GeSe₆:Co²⁺. The photoconductivity spectra of these single crystals were closely investigated over the temperature range 20-290K. At 20K, the photoconductivity peaks were located at 1.797eV, 1.347eV for Cd₄GeSe₆ and 1.815eV, 1.57eV, 1.46eV and 1.38eV for Cd₄GeSe₆:Co²⁺, respectively.

KEY Words(중요용어) : Cd₄GeSe₆, Optical absorption(광흡수), Photoconductivity(광전도도), C.T.R.(화학수송법), Temperature dependance(온도의존성).

1. 서 론

A₄-B-X₆ (A = Zn, Cd, Hg, B = Si, Ge, Sn, X = S, Se, Te)계열의 화합물 반도체는 근적외 및 가시광 영역에서 높은 광전감도와 고휘도의 형광을 나타내는 광전물질로서, optoelectronics device에 응용이 기대되는 유망한 반도체 재료이지만¹⁾ 결정성장의 어려움 때문에 많은 연구가 이루어지지 못하고 있으므로, 현재 기본물성에 대한 정보의 축적이 요청되어지는 물질이다.

A₄-B-X₆ 화합물 반도체는 H.Hahn과 C.D. Lorent 등에²⁾ 의해서 초기적 단결정 성장에 관한 연구가 수행된 이후, 주로 Cd₄GeSe₆³⁾ 및 Cd₄SiSe₆⁴⁾ 화합물 반도체의 합성 및 단결정 성장, 광전도도, photoluminescence, 전자사진 감광재료의 응용 등이 연구 보고된 바 있으며, Cd₄GeSe₆ 화합물 반도체는 Quenez 등이 화학 수송법(Chemical Transport Reaction: CTR)에 의한 단결정 성장⁵⁾ 및 광학적 특성⁶⁾이 보고된 이후, Galulin 등의 DTA 분석⁷⁾ 등이 보고되고 있으나, 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정 성장이 어렵기 때문에 지속적인 연구가 이루어지지 못하고 있는 경향이다. 저자 등은 A₄-B-X₆계열의 삼원화합물

반도체에 대한 기본물성을 규명하려는 연구의 일환으로 이들 반도체중 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시켜 광흡수 특성^{8,9)}과 photoluminescence¹⁰⁾를 측정하고 발광기구와 깊은준위¹¹⁾등을 규명한 바 있으나, 아직까지 광전도도 등에 대해서는 연구 보고된 바 없다.

본 연구에서는 iodine을 수송물질로 사용한 화학수송법으로 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시켜, 광흡수 및 Co²⁺이온에 의한 불순물 광흡수 특성, 광전도도 특성 등을 조사하고 TSC (Thermally Stimulated Current) 및 PICTS (Photo Induced Current Transient Spectroscopy) 측정 등으로부터 깊은준위를 구하여 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 전이기구를 규명했다.

2. 실험

2-1. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정 성장

1) 단결정 성장용 ampoule 제작
Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정 성장용 앰플(ampoule)은 투명 석영관(내경 10mm, 두께 2mm, 길이 200mm)을 증성세제 및 증류수로 수회 반복하여 내부를 깨끗하게 세척하고, ~10⁻⁶mmHg의 진공에서 1000℃로 열처리하여 석영관 내부의 유기물질을 분해 제거한 후,

* : 동아전문대학 전자과

접수일자 : 1995년 9월 4일

심사완료 : 1995년 12월 23일

세척된 투명 석영관내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, germanium, selenium을 각각의 mole비로 칭량하여 넣고 5×10^{-6} mmHg의 진공에서 봉입하여 만들었다. 또한, $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정성장용 앰플은 불순물로 CoSe powder(3N)를 2 mole% 첨가하였다.

2) 단결정의 성장

Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정 성장은 CTR방법¹²⁾을 사용하였고, 수송매체로 사용한 iodine은 $1cm^3$ 당 5mg이 되도록 하였다. 단결정 성장을 위한 CTR 전기로는 내경 14mm, 외경 18mm, 길이 300mm의 투명석영관 위에 두께 0.5mm 판형 열선을 2mm간격으로 균일하게 감아 2단 전기로를 제작하였다.

단결정 성장용 ampoule을 CTR 전기로의 중앙에 장치하고, 단결정성장부와 시료증발부를 각각 490°C, 400°C의 온도로 36시간 유지시켜 단결정이 성장될 앰플의 내부를 cleaning¹²⁾하였다. Cleaning이 끝난 후 시료증발부를 10°C/hr의 승온율로 580°C까지 승온시킨 후, 5일동안 유지하여 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 에칠알콜속에 2일정도 담가 두어 단결정 표면의 iodine이 완전히 제거되었음을 확인한 후 시편으로 사용하였다. 특성측정용 단결정은 검은 갈색의 삼각 prism 형태로써 5mm x 4mm x 2mm 크기였다. 측정용 시편의 전기전도형은 열기전력 방법으로 측정된 결과 n-type이었다.

X-ray diffractometer(Rigaku, Geigerflex,Japan)로 단결정 분말시료의 회절 peak를 측정. 분석하여 Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 결정구조와 격자상수를 구했다. 이로부터 Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 결정구조는 monoclinic이고, 격자상수는 Cd_4GeSe_6 의 경우 $a = 12.82 \text{ \AA}$, $b = 7.39 \text{ \AA}$, $c = 12.79 \text{ \AA}$, $\beta = 109.33^\circ$ 로 주어지며, $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 의 경우 $a = 12.80 \text{ \AA}$, $b = 7.41 \text{ \AA}$, $c = 12.76 \text{ \AA}$, $\beta = 109.75^\circ$ 로 주어졌다. 이 값들은 Quenez 등⁵⁾ Cd_4GeSe_6 에서 구한 $a = 12.82 \text{ \AA}$, $b = 7.40 \text{ \AA}$, $c = 12.80 \text{ \AA}$, 및 $\beta = 109.36^\circ$ 값과 비교하면 잘 일치하고있다. Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 조성은 EDS로 분석하여 stoichiometry를 만족하는 시편만 측정에 사용했다.

2-2. 특성 측정 방법

광흡수 특성은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi-U3501)에 cryogenic system (JANIS CCS-150)을 장비한 광흡수 측정 system을 사용하여 측정하였으며, 측정온도는 10K - 300K까지였고, 입사광의 파장은 200nm - 3200 nm 까지였다.

광전도도 특성은 500Watt tungsten-halogen lamp, double monochromater (f=20cm, Spex-1680B), cryogenic system (Air Products, CAS-

202B)으로 구성된 광전도도 측정 system으로 측정했다. 측정 온도영역은 10K-300K 였으며, 측정 파장영역은 500nm-1200nm까지였다.

TSC 및 PICTS측정은 deep level 측정 system을^{11,13)} 사용하여 측정하였다. 측정용 시편은 sandwich type으로 제작하였으며 전극은 시편의 양면에 indium으로 진공증착($\sim 10^{-5}$ mmHg)한 후 silver paste로 부착하였다.

3. 실험결과와 고찰

3-1 Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 특성

Band edge영역에서 측정한 Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 특성은 그림 1과 같다. 그림 1로 부터 20K에서 Cd_4GeSe_6 단결정의 기초 흡수단은 641nm이며, $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 기초흡수단은 683nm로 주어진다.

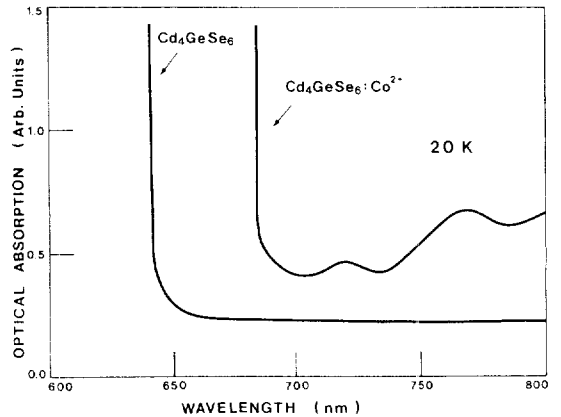


그림 1. Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트라(20K)

Fig. 1. Optical density spectra of Cd_4GeSe_6 and $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystals at 20K.

Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 energy band 구조는 직접전이형^{5,6)}이기 때문에 직접전이형 반도체에서 energy gap(E_g)과 입사광 에너지($h\nu$), 광흡수계수 α 사이에 적용되는 관계식¹⁴⁾

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \dots (1)$$

과 그림 1의 광흡수 특성으로 부터 입사광 energy($h\nu$)에서 광흡수계수 α 를 구하고, $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 사이의 관계를 그리면 그림 2와 같다. 이때 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 (1)식에 의해서 energy gap을 구할 수 있다. 따라서, 그림 2에 (1)식을 적용하여 energy gap을 구하면 20K에서 Cd_4GeSe_6 단결정의 경우 1.934eV로 주어지고, $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 1.815

eV로 주어진다. 이들 에너지 값은 Quenez 등이⁵⁾ Cd₄GeSe₆ 단결정의 상온에서 구한 1.72eV 값과 photoluminescence 측정에서 확인된 1.934eV 값¹⁰⁾ 비교해 보면 잘 일치한다.

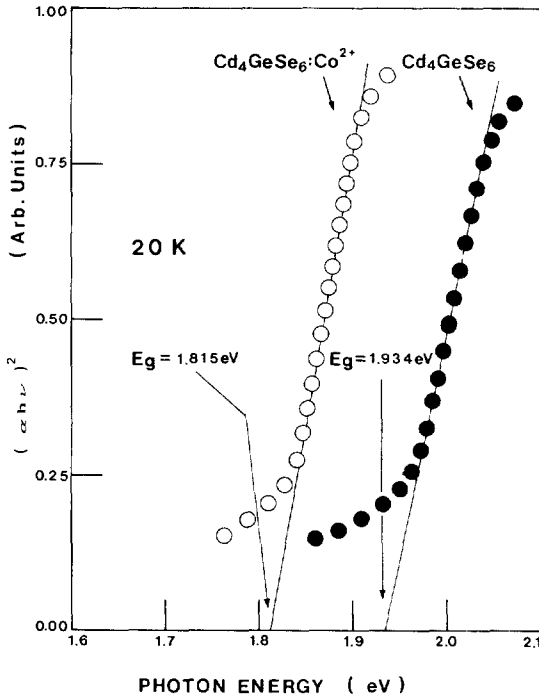


그림 2. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 밴드갭(20K).
 Fig. 2. Energy band gaps of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals at 20K.

한편, 그림 1에서 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우 700nm - 850 nm 영역에서 광흡수 peak들이 나타난다. 이 peak들을 확대하면 그림 3과 같이 719 nm (13908 cm⁻¹, 1.72 eV), 769 nm (13004 cm⁻¹, 1.61 eV), 808 nm (12376 cm⁻¹, 1.53 eV)에서 광흡수 peak들이 나타나고 있으며, 이 peak들과 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 기인하는 불순물 광흡수 peak들과 비교해 보면¹¹⁾, 그림 3의 peak들은 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들임을 알 수 있다.

3-2. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도

Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 광전도도 spectrum을 20K에서 290K까지의 온도영역에서 측정하면 그림 4와 같다.

그림 4에서 보여준 것과 같이 Cd₄GeSe₆ 단결정에서는 290K에서 734nm(P₁)와 947nm(P₂)에서 broad한 peak들이 나타났다. Cd₄GeSe₆ 단결정의

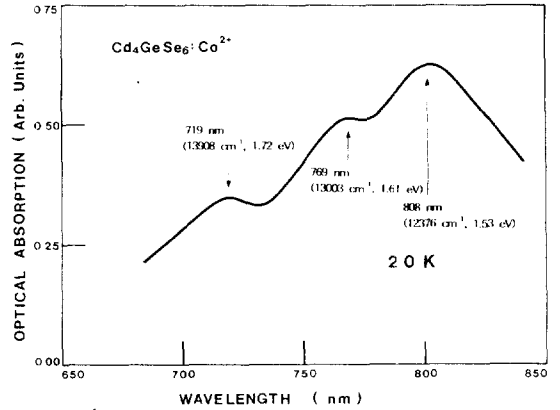


그림 3. Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 650-850nm 파장영역의 광흡수 스펙트럼(20K).
 Fig. 3. Optical absorption spectrum of Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals at 20K in the wavelength region 650-850 nm.

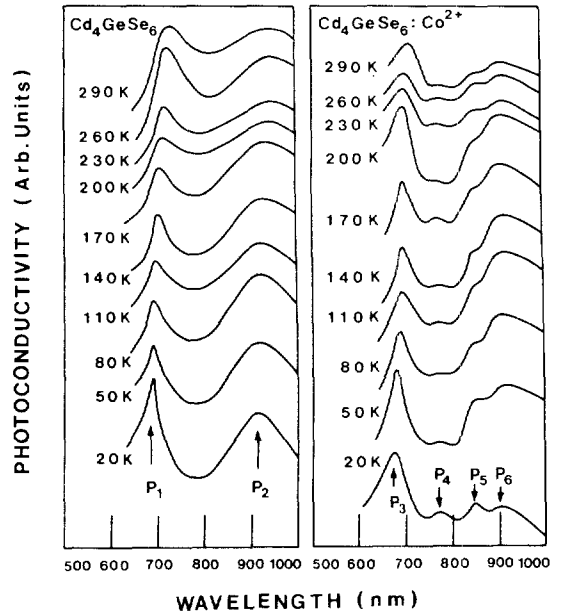


그림 4. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 20-290K 온도영역의 광전도도 스펙트럼.
 Fig. 4. Photoconductivity spectra of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals in the temperature region 20-290K.

온도를 저온으로 이동 시키면 P₁ 및 P₂ peak들은 예리해지면서 energy가 큰 단파장영역으로 이동되어 20K에서는 P₁ peak는 690nm에, P₂ peak는 920nm에 위치한다.

Cobalt를 불순물로 첨가한 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 290K에서 756nm(P₃), 790nm(P₄), 849nm(P₅), 및 898nm(P₆)에서 광전도도 spectrum의 peak들이 나타난다. Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 시편의 온도를 내릴 때, Cd₄GeSe₆ 단결정에서와 같이 peak의 폭이 좁아 지면서 점점 뚜렷한 peak를 형성하고 있다.

또한 이들 P₃, P₄, P₅, 및 P₆ peak들 중 P₃ peak는 20K에서 683nm의 단파장측으로 이동되고 있으나, P₄, P₅, 및 P₆ peak들은 그림 5에서 보여준 것과 같이 온도에 따라 변화되지 않고 일정한 energy를 갖고 있었다.

그림 4의 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 peak들의 온도의존성을 구하면 그림 5와 같으며, 각각의 온도영역에서 구한 광전도도 peak들의 에너지는 표 1에 제시하였다.

P₁, P₂, 및 P₃의 peak들의 온도의존성은 Varshni 방정식¹⁵⁾

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

으로 잘 표현되었다. 여기서, E_g(T)는 온도 T K에서 energy gap이고, E_g(0)는 온도 0 K에서 energy gap이며, α, β는 상수이다. P₁ peak의 경우 E_g(0)=1.800eV, α = 4.3 × 10⁻⁴ eV/K, β =35K이고, P₂ peak의 경우는 E_g(0)=1.348eV, α = 1.7×10⁻⁴ eV/K, β =78K이며, P₃ peak의 경우는 E_g(0)=1.819eV, α =7.2×10⁻⁴ eV/K, β =48K로 주어진다. E_g(0), α 및 β 값들은 Cd₄GeSe₆ 및

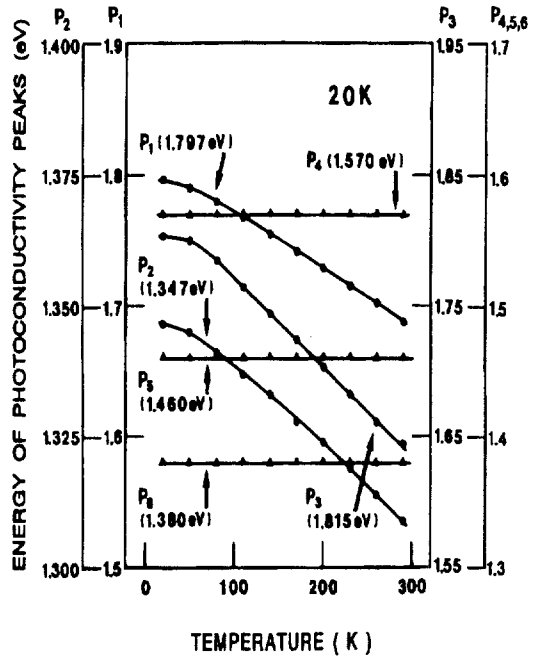


그림 5. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 광전도도 피크에너지의 온도 의존성
Fig. 5. Temperature dependence of the photoconductivity peak energies for Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals.

표 1. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 온도에 따른 광전도도 피크에너지
Table 1. Energy of P.C. Peaks in Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals.

Sample	Peak	Energy of P.C. Peaks (eV)										
		E _g (0)	20K	50K	80K	110K	140K	170K	200K	230K	260K	290K
Pure	P ₁	1.800	1.797	1.790	1.780	1.768	1.755	1.742	1.729	1.715	1.702	1.688
	P ₂	1.348	1.347	1.345	1.341	1.337	1.333	1.328	1.324	1.319	1.314	1.309
Co-Doped	P ₃	1.819	1.815	1.800	1.783	1.764	1.744	1.724	1.703	1.682	1.661	1.640
	P ₄	1.380										
	P ₅	1.460										
	P ₆	1.570										

Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우 energy gap의 온도의존성⁹⁾으로 부터 구한 E_g(0)=1.935eV, α =8.8 × 10⁻⁴ eV/K, β =72K 그리고, E_g(0)=1.804eV, α =8.6×10⁻⁴ eV/K, β =80K와 각각 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다.

3-3. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 deep level 및 광전도도 기구

1) Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 deep level
그림 4의 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 기구를 규명하기 위하여, TSC 및

PICTS방법으로¹¹⁾ 이들 단결정에서 구한 deep level은 표 2와 같다. 그림 6, 7은 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 heating rate가 0.1K/sec일 때 EWC방법 (exciting while cooling method)¹⁶⁾으로 측정되어진 TSC곡선이다. 관측된 A, B, C peak들의 극대값에 대하여 초기상승법(initial rising method)과 반폭치법(Chen's half-width method)¹⁷⁾을 이용하여 deep level의 활성화 에너지값을 계산한 결과, Cd₄GeSe₆ 단결정의 경우 0.114eV(A peak), 0.587eV(B peak) 그리고 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결

정의 경우는 0.272eV(C peak)였다. 광이 조사되는 결정면의 전극을 바꾸어 측정하는 방법¹⁸⁾에 의하여 A peak는 donor level, B peak는 acceptor level, 그리고 C peak는 acceptor level에 각각 해당됨을 확인하였다. Cd₄GeSe₆ 단결정의 0.587eV의 acceptor level은 CdSe 단결정에서 Cd vacancy에 의해서 주어지는 0.6eV의¹⁹⁾ acceptor level과 유사한 준위이며, 또한 저자의 기발표 논문^{10,11)}인 Cd₄GeSe₆ 단결정의 photoluminescence spectrum 온도의존성 특성으로부터 구한 0.113eV donor level, 그리고 0.584eV acceptor level과 잘 일치 한다.

- 2) Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 기구
 20K에서 Cd₄GeSe₆ 단결정의 광전도도 발생기구는 deep level 측정으로부터 구한 0.587eV

표 2. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 깊은 준위

Table 2. Deep levels of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals.

MATERIALS	DEEP LEVELS (eV)			
	PL	TSC	PICTS	ATtribution
Cd ₄ GeSe ₆	0.113	0.114	-	ELECTRON
	0.584	0.587	0.657	HOLE
Cd ₄ GeSe ₆ :Co ²⁺	-	-	0.119	HOLE
	-	0.272	0.270	HOLE

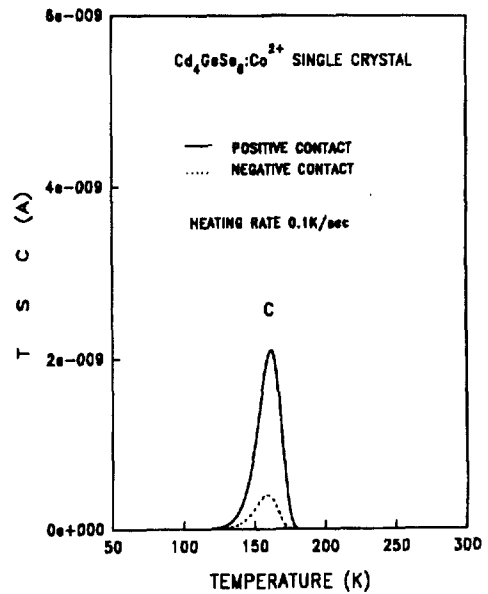
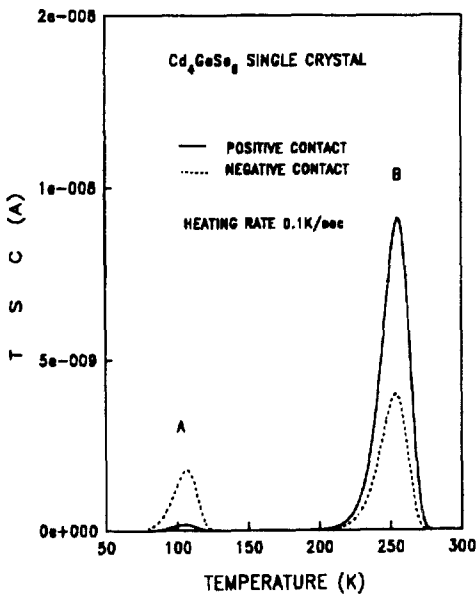


그림 6. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 TSC 특성 곡선(E||C)
 Fig. 6. TSC curve for Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals in the case of E||C.

TSC 특성 곡선(E||C)
 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals in the case of E||C.

의 hole trap이 Cd₄GeSe₆ 단결정의 충만대 위에 위치하고, 0.114eV의 electron trap이 전도대 밑에 위치하는 그림 8과 같은 energy band model로 설명할 수 있다. Cd₄GeSe₆ 단결정의 energy gap이 20K에서 1.934 eV이기 때문에 0.587eV의 hole trap으로부터 Cd₄GeSe₆ 단결정의 전도로의 전자전이가 P₂ peak(1.347eV)로 나타나고, P₁ peak(1.797eV)는 전도대 위에 0.023eV의 얇은 준위가 존재하여, 이 준위로부터 0.114eV의 electron trap 준위인 1.820eV 준위의 전자전이에 의해서 나타난다고 볼 수

있다. Cd₄GeSe₆ 단결정의 충만대 위에 나타날 것으로 예상되는 0.023 eV의 얇은 hole 준위는 본 실험에서 사용한 Cd₄GeSe₆ 단결정에서는 관측되지 않았으나, 다른 시료인 Cd₄GeSe₆ 단결정에서는 종종 관측²⁰⁾ 되었다.

Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 광전도도 발생기구는 그림 9에 나타낸 바와 같이 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 energy band model로부터 설명이 가능하다. Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 구한 0.119eV와 0.270eV의 hole trap은 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 충만대 위 0.120eV 및 0.270 eV되는 점에 각각 존

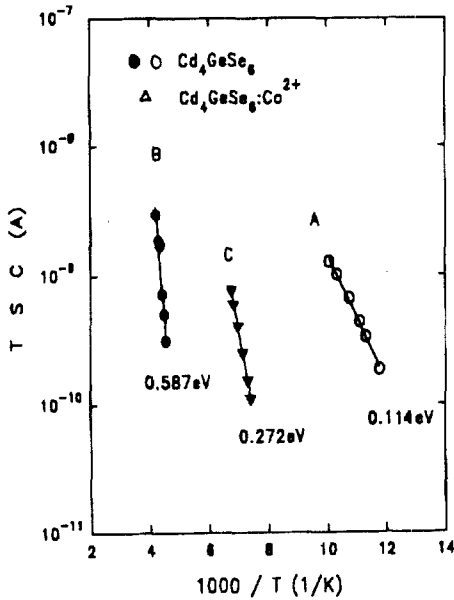


그림 7. Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 얻은 TSC 특성곡선의 Arrhenius plot.
 Fig. 7. Arrhenius plots of initial rising method constructed from TSC curves of Fig. 6 for Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals.

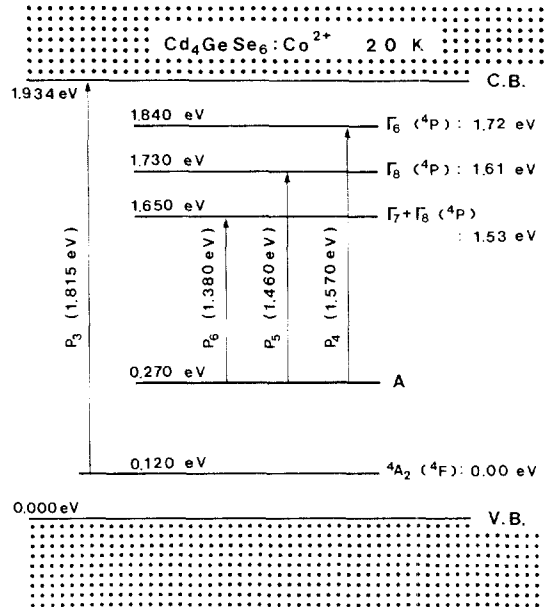


그림 9. Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 준위도 (20K)
 Fig. 9. Energy-level diagram of Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals at 20K

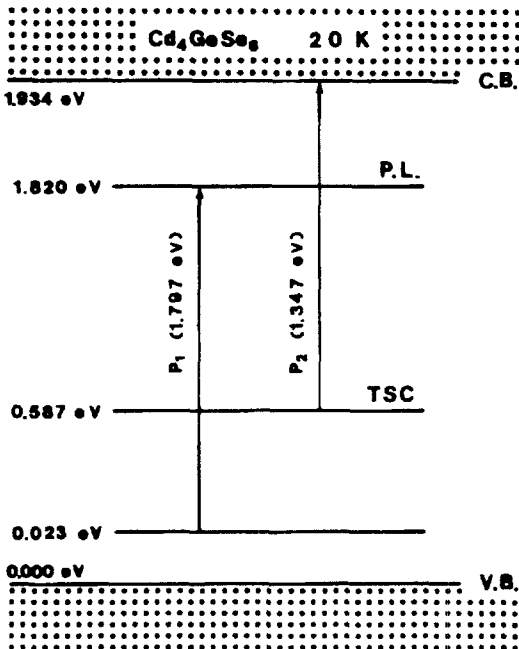


그림 8. Cd₄GeSe₆ 단결정의 에너지 준위도(20K).
 Fig. 8. Energy-level diagram of Cd₄GeSe₆ single crystals at 20K.

제한다. 0.120eV의 hole trap은 첨가한 불순물인 Co²⁺ ion의 기저준위인 ⁴A₂(⁴F) 준위에 해당되고, 결정장이론을 도입하여 해석한 결과²¹⁾를 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에 적용하면, 이 기저준위로부터 여기준위인 ⁴T₁(⁴P) 준위로의 전자전이가 그림 3의 불순물 광흡수 peak들에 해당된다. 따라서 그림 3의 광흡수 peak들은

$$1.72\text{eV} : {}^4A_2({}^4F) \rightarrow [{}^4\Gamma_6 - {}^4T_1({}^4P)] \quad (3)$$

$$1.61\text{eV} : {}^4A_2({}^4F) \rightarrow [{}^4\Gamma_8 - {}^4T_1({}^4P)] \quad (4)$$

$$1.53\text{eV} : {}^4A_2({}^4F) \rightarrow [{}^4\Gamma_7 + {}^4\Gamma_8 - {}^4T_1({}^4P)] \quad (5)$$

으로 해석할 수 있으며 이들 흡수 peak들로 인하여 (3), (4), (5)식의 준위는 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 전도대 밑 0.094eV, 0.204eV 및 0.284eV되는 점에 존재한다. Co²⁺ ion의 ⁴T₁(⁴P) 준위에 해당되는 이 준위들은 준위간에 energy차가 작아서 deep level 측정에서는 나타나지 않은 것으로 생각된다.

그림 9의 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 energy band model로부터 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 spectrum peak들을 해석하면, P₁ peak는 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(⁴F) 기저준위에 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 전도대로의 전자전이에 해당되며, 이 peak의 값은 그림 2에서 구한 단결정의 energy gap에 해당된다. P₁, P₂ 및 P₃ peak는 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 0.270eV의 hole trap으

로 부터 Co²⁺ ion의 ⁴T₁(⁴P) 준위인 $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위로의 전자전이에 해당되기 때문에 온도의존성이 없는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Iodine을 수송매체로 사용한 CTR방법으로 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시키고 20K 온도영역에서 광흡수 및 광전도도 spectra를 측정하여 광전도도 기구를 규명하였다.

20K 온도영역에서 Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 energy gap은 각각 1.934eV, 1.815eV로 주어졌으며, 광전도도 spectra로부터 구한 광전도도 peak들은 Cd₄GeSe₆ 단결정의 경우 1.797eV(P₁), 1.347eV(P₂)이고, Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 1.815eV(P₃), 1.570eV(P₄), 1.460eV(P₅) 및 1.380eV(P₆)로 주어졌다. 이들 peak중 P₁, P₂ 및 P₃ peak들은 peak의 온도의존성이 나타났으며, P₄, P₅ 및 P₆ peak들은 온도의존성이 나타나지 않았다.

Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 구한 deep level은 각각 0.114eV(electron), 0.587eV(hole)과 0.119eV(hole), 0.270eV(hole)로 주어졌으며, 광전도도 발생기구는 이들 deep level과 Co²⁺이온의 energy준위 및 모체결정의 전도대 사이에서 일어나는 전자전이에 의한 것임을 규명했다.

참 고 문 헌

1. K.Sato, "Chalcopyrite Semiconductors as New Optoelectronics Materials", 한국물리학회회보 9, p.68, 1991.
2. H.Hahn and C.D.Lorent, "Untersuchungen uber Ternare Chalkogenide", Naturwissen Shaften 45, p.621 1958.
3. E.Kaldis and R.Widmer, "Nucleation and Growth of Single Crystals by Chemical Transport-1", J.Phys.Chem.Solids 26, p.1697, 1965.
4. M.Nitta, H.Kawashima and M.Haradome, "Optical Properties of Cd₄SiSe₆ (1)-Luminescence Properties", Oyobuturi(Japan) 40, p.158, 1971 and "Optical Properties of Cd₄SiSe₆(2)-Photoconductivity Properties", Oyobuturi (Japan) 41, p.351, 1972.
5. P.Quenez and O.Gorochoy, "Preperation Et Properties De Monocristaux De Cd₄GeSe₆", J.Cryst.Growth 26, p.55, 1974.
6. P.Quenez, A.Maurer and O.Gorochoy, "Preperation Et Properties De Monocristaux De Compose Typy A₄BX₆", J.Phys.(Paris) 3, p.83, 1975.

7. E.A.Galiulin, I.N.Odin, S.A.Astafev and A.V.Novoselova, "Physicochemical Investigation of the CdSe-GeSe₂ and CdSe-Ge Systems", Zh.Neorg.Khim. 28, p.1281, 1983.
8. 김덕태, 유기수, "Cd₄GeSe₆ 단결정의 성장과 광학적 특성 연구", 새물리(한국물리학회) 31, p.467, 1991.
9. D.T.KIM, K.S.YU, C.D.KIM, H.L.PARK, and W.T.KIM, "Optical Absorption Spectra of Undoped and Co-doped Cd₄GeSe₆ Single Crystals", J.Mat.Sci.12, p.1160, 1993.
10. D.T.KIM, K.S.YU, C.D.KIM, W.T.KIM and H.L.PARK, "Photoluminescence Study on Cd₄GeSe₆", Phy.Stat.Sol.(a)127, p.K151, 1991.
11. 김덕태, "Cd₄GeSe₆ 단결정의 Deep level 측정", 전기전자재료학회 논문집 7, p.504, 1994.
12. C.Paorici, L.Zanotti and G.Zuccalli, "A Temperature Variation Method for the Growth of Chalcopyrite Crystals by Iodine Vapour Transport", J. Crystal Growth 43, p.705, 1978.
13. Ho-Jun Song, Sang-Hyun Yun and Wha-Tek Kim, "Deep Levels in TlGaS₂ Single Crystal", Solid State Comm. 94, p.225, 1995.
14. J.I.Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Pub., p.36, 1971.
15. Y.P.Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", Physica 34, p.149, 1967.
16. R.Chen, J. Electrochem.Soc.,116, p1254, 1969.
17. R.Chen, Winer, J.Appl.Phys., 41, p.5227, 1970
18. G.Micocci, A.Rizzo, and Tepore, J. Appl. Phys., 54(4), p1924, 1982.
19. R.H.Bube, L.A.Barton, "Some Aspects of Photoconductivity in CdSe Crystals", J.Chem. Phys. 29, p.128, 1958.
- 20 김덕태, 미발표(논문준비중)
21. S.Sugano, Y.Tanabe and H.Kamimura, "Multiplets of Transition Metal ions in Crystals", Academic Press, p.172, 1970.

저자소개



김덕태

1953년 6월 5일생. 1975년 조선대학교 물리학과 졸업. 1981년 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1992년 원광대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 1995년-현재 동아전문대학 전자과 조교수.